

Trinkwasserdichtung EPDM

E-DIN EN 681-1 (07/16)

Teilersatz von Ruß

durch Neuburger Kieselerde

Verfasser: Karin Müller
Hubert Oggermüller

Inhalt

- 1 Einleitung
- 2 Experimentelles
 - 2.1 Mischungsaufbau und Füllstoffe
 - 2.2 Mischungsherstellung und Vulkanisation
 - 2.3 Prüfungen und Prüfnormen
- 3 Ergebnisse
 - 3.1 Rheologische Eigenschaften
 - 3.2 Mechanische Eigenschaften
 - 3.3 Lagerung in destilliertem Wasser
 - 3.4 Heißluftalterung
 - 3.5 Kostenaspekt
- 4 Zusammenfassung
- 5 Numerische Ergebnisse tabellarisch

1 Einleitung

Unser Trinkwasser ist eines der am besten kontrollierten Lebensmittel. Schon geringste Verunreinigungen können zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen. Deswegen sind die Anforderungen an die Rezepturbestandteile von Elastomeren, die im Trinkwasserbereich eingesetzt werden, sehr hoch und werden in der Positivliste des Umweltbundesamts für Trinkwasser (UBA) definiert. Die Positivliste unterteilt sich in Teil 1 - der vollständig bewerteten Stoffe, Teil 2 – nicht vollständig bewertete Stoffe und in Teil 3 – Liste der Kautschuke.

Teil 2 - der teilbewerteten Stoffe – ist bis Dezember 2016 akzeptiert und bis Dezember 2021 verlängert. Nach dem jetzigen Stand (September 2021) dürften ab Januar 2022 nur noch die bis dahin aktualisierten Rohstoffe aus Teil 1 relevant sein.

Als Basisrezeptur wurde eine Rezepturempfehlung der Firma Arlanxeo auf Basis EPDM zugrunde gelegt. Um die Vorgaben der Heißluftalterung zu erfüllen wurde eine mit Peroxid vernetzte Variante gewählt. Die verwendeten Rohstoffe wurden anhand der Positivliste Teil 1 und Teil 3 (Stand Juli 2021) ausgewählt.

Purex HS 45, mit reduziertem PAK-Anteil, wird stufenweise zu 25 %, 37 % und 50 % durch die Neuburger Kieselerdeprodukte Sillitin Z 86 bzw. Aktisil VM 56 ersetzt.

Hierbei ist auch die Kostenreduzierung durch die Verwendung der Kieselerde im Vergleich zur reinen Rußmischung ein wichtiges Kriterium.

Ruß stellt sich mit hohen Preisschwankungen, langfristig ansteigenden Kostenniveau und temporären Lieferengpässen im Gegensatz zur Kieselerde mit nur geringfügigem und langfristig gleichmäßigem Preisanstieg, hoher Verfügbarkeit und zuverlässigen Lieferzeiten dar. Für Trinkwasseranwendungen kommen noch entscheidende Aspekte dazu, wie die Anforderung des PAK¹-Anteils von 10 % des geforderten Grenzwertes in der Trinkwasserwasserverordnung (Stand 2011) einzuhalten. Dieser wird über den PAK-Anteil im Ruß beeinflusst. Je weniger Rußanteil, desto weniger PAK sind in der Gummimischung, was wiederum zur Folge hat, dass das Potential für den PAK-Anteil im Trinkwasser sinkt. Neuburger Kieselerde entspricht grundsätzlich den Reinheitsanforderungen des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) Teil 1 A LII.

Ziel dieser Untersuchung ist es den Ruß partiell durch Kieselerde zu ersetzen unter Einhaltung der Norm DIN EN 681-1 (Entwurf 07/16) **Elastomer- Dichtungen - Werkstoff-Anforderungen für Rohrleitungsdichtungen für Anwendungen in der Wasserversorgung und Entwässerung Teil 1: Elastomere.**

Folgende Spezifikationen wurden hierfür ausgewählt:

- WB Kalte Trinkwasserversorgung ($T \leq 50 \text{ °C}$) und durchgehend warme Trinkwasserversorgung ($T \leq 110 \text{ °C}$)
- WD Kalte Wasserversorgung (keine Trinkwassereigenschaften) ($T \leq 50 \text{ °C}$) und durchgehend warme Wasserversorgung (keine Trinkwassereigenschaften) ($T \leq 110 \text{ °C}$)
- Härte 70 IRHD (+/- 5 IRHD)

¹ Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

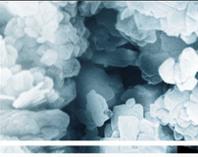
2 Experimentelles

2.1 Mischungsaufbau

		Basisrezeptur		phr
 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 		Keltan®2650	EPDM amorph	100,0
		Zinkoxyd aktiv	Zinkoxid	3,0
		Stearinsäure	Verarbeitungshilfsmittel	0,3
		Purex HS 45	FEF-Ruß mit reduziertem PAK-Anteil	80,0
		Caldic PIB 190	Polyisobutylen, Weichmacher	15,0
		Safic Chem OMB	BPH, Alterungsschutzmittel	0,75
		Luperox 101-XL 45	DHBP, Peroxid	5,33
		TAC 70	Aktivator	0,7
		Summe		205,08
	Alle ausgewählten Rohstoffe entsprechen den Kriterien der Positivliste des UBA zur Herstellung von Elastomeren im Kontakt mit Trinkwasser Teil 1 und Teil 3 (Stand Juli 2021).			
		VM-1/0520/09.2021		

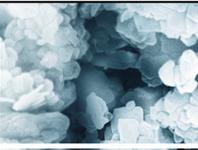
Tab. 1

Die Basisrezeptur stellt eine Rezeptur für den Anwendungsbereich Trinkwasserdichtung peroxidvernetzt 70 +/-5 IRHD dar. Der Mischungsvorschlag wurde uns von der Fa. Arlanxeo zur Verfügung gestellt.

		Rezepturvarianten			
		Dosierungen in phr für Härtegleichheit			
 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 		Purex HS 45	Austauschanteil	Sillitin Z 86	Aktisil VM 56
		80			
		60	25 %	40	40
		50	37 %	60	60
		40	50 %	80	80
		VM-1/0520/09.2021			

Tab. 2

Um eine Härtegleichheit zu erhalten, wurde Purex HS 45 durch Sillitin Z 86 und Aktisil VM 56 im Verhältnis 1 : 2 phr ersetzt.

		Purex HS 45	Sillitin Z 86	Aktisil VM 56
 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	Dichte	[g/cm ³]	1,8	2,6
	Korngröße d ₅₀	[µm]		1,9
	Korngröße d ₉₇	[µm]		9,0
	Siebrückstand > 40 µm	[mg/kg]		20
	Siebrückstand 45 µm / 325 mesh	ppm	≥ 50	
	Ölzahl	[g/100g]		55
	Jodadsorption	[mg/g]	43 +/- 5	
	Spezifische Oberfläche BET	[m ² /g]		12
	STSA Oberfläche	[m ² /g]	39 +/- 5	
	Funktionalisierung		ohne	ohne
				Vinyl

VM-1/0520/09.2021

Tab. 3

Als typischer Füllstoff wird Ruß Purex HS 45 verwendet. Er unterscheidet sich mit seinen rund 40 m²/g spezifische Oberfläche deutlich in der von Neuburger Kieselerde-Typen, was in der Rezeptur durch entsprechend erhöhte phr Dosierung berücksichtigt wurde. Aktisil VM 56 ist ein aktiviertes Sillitin Z 86, bei dem die Oberfläche mit einer vinyl-funktionellen Gruppe modifiziert wurde.

2.2 Mischungsherstellung und Vulkanisation

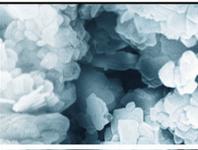
		HOFFMANN MINERAL
 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	Mischungsherstellung und Vulkanisation	
	• Mischen	Laborwalzwerk Ø 150 x 300 mm Batchgröße: ca. 800 cm ³ Walzentemperatur: 50 °C Mischzeit: ca. 20 min.
	• Vulkanisation	Presse: 180 °C Vulkanisationszeit: t ₉₀ + 10 % bzw. 12 min.
	• Temperung	nur wenn angegeben, 2 h / 125 °C
		VM-1/0520/09.2021

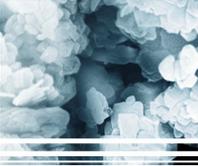
Abb. 1

Die Compoundierung erfolgte auf einem Laborwalzwerk (Schwabenthan Polymix 150 L). Der Kautschuk wurde bei 50 °C auf die Walze gegeben, anschließend wurden alle weiteren

Zutaten in der Reihenfolge der Rezepturnennung bei konstanter Walzentemperatur aufgemischt und durch Schneiden und Dreiecke legen homogenisiert. Die typische Mischzeit betrug 20 min.

Die Vulkanisationsdauer betrug in der Regel $t_{90} + 10\%$ bei 180 °C. Nur wenn angegeben, so wie beim Druckverformungsrest, wurde sie auf 12 Minuten erhöht oder die Probekörper im Anschluss an die Vulkanisationszeit von $t_{90} + 10\%$ zusätzlich noch 2 h / 125 °C getempert.

2.3 Prüfungen und Prüfnormen

HOFFMANN MINERAL		
Prüfnormen		
	Prüfung	Norm
 <p>EINLEITUNG</p> <p>EXPERIMENTELLES</p> <p>ERGEBNISSE</p> <p>ZUSAMMENFASSUNG</p> <p>ANHANG</p> 	Mooney Viskosität, ML 1+4	DIN ISO 289-1
	Mooney Scorch, ML +5	DIN ISO 289-2
	Rotorloses Vulkameter	DIN 53 529 Part 3
	Härte	DIN ISO 7619-1
	Zugfestigkeit	DIN 53 504, S2
	Spannungswert 100 %	DIN 53 504, S2
	Reißdehnung	DIN 53 504, S2
	Rückprall	DIN 53 512
	Weiterreißwiderstand, Streifenprobe	DIN ISO 34-1, A
	Weiterreißwiderstand, Delft	DIN ISO 34-2, A
	Druckverformungsrest	DIN ISO 815-1, B
	Druckverformungsrest	DIN ISO 815-2, B
	Heißluftalterung	DIN 53 508
	Wasserlagerung	ISO 1817
	VM-1/0520/09.2021	

Tab. 4

Die in den folgenden Diagrammen bzw. am Ende in den Ergebnistabellen dargestellten Werte beziehen sich auf Prüfungen, die in Anlehnung an die in Tabelle 4 genannten Normen durchgeführt wurden.

In dieser Untersuchung wurde die Härte in Shore A gemessen, die erfahrungsgemäß geringfügig niedrigere Werte liefert als in IRHD.

3 Ergebnisse

3.1 Rheologische Eigenschaften

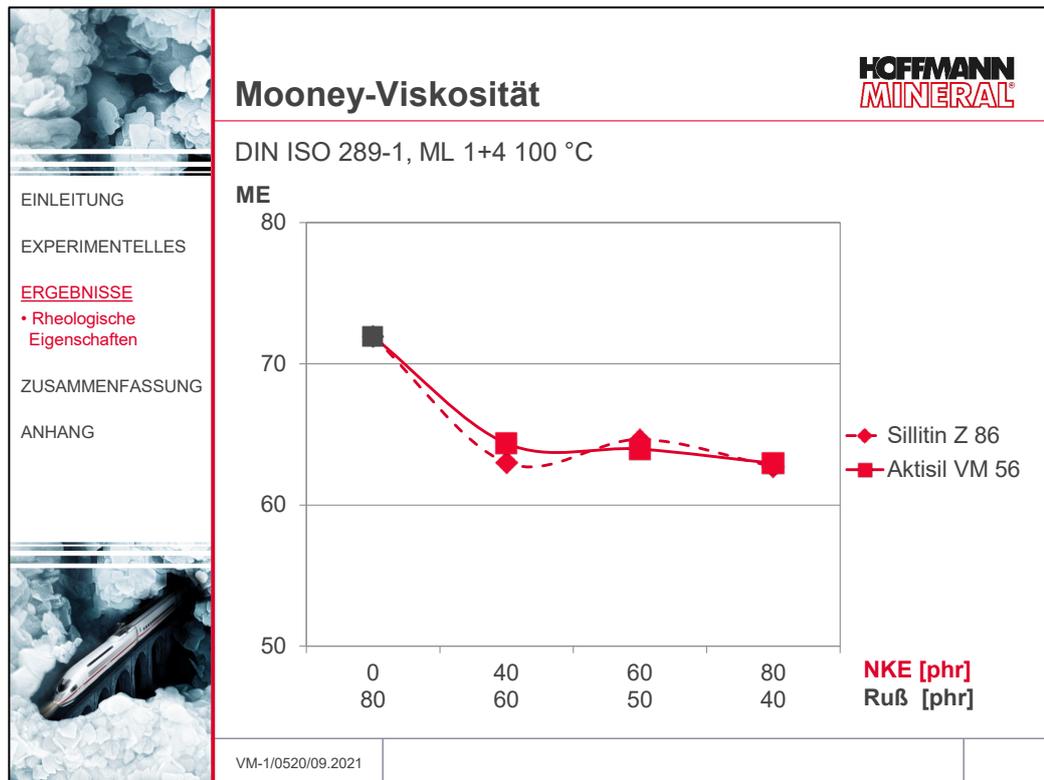


Abb. 2

Der zunehmende Kieselerde-Anteil erzielt eine leichte Viskositätsreduzierung, was eine Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften erwarten lässt.

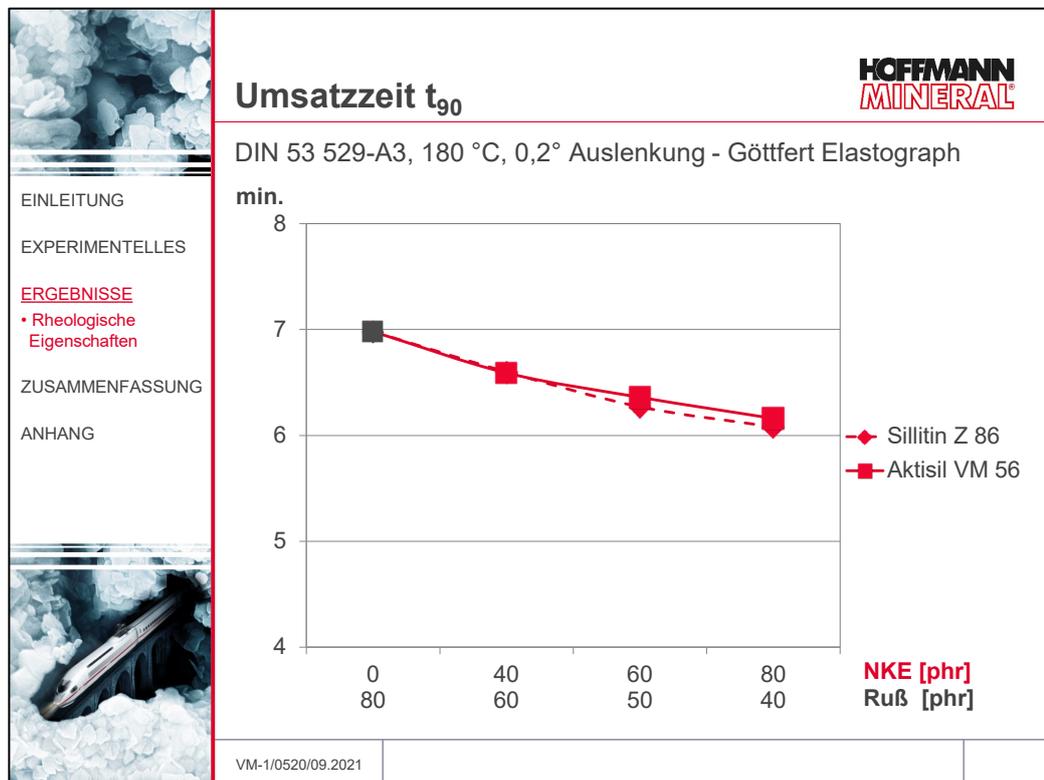


Abb. 3

Die Umsatzzeit t_{90} , als Maß für die Vulkanisationszeit, zeigt bei zunehmendem Kieselerde-Anteil eine tendenzielle Verkürzung, wodurch eine höhere Produktivität erzielt werden kann.

3.2 Mechanische Eigenschaften

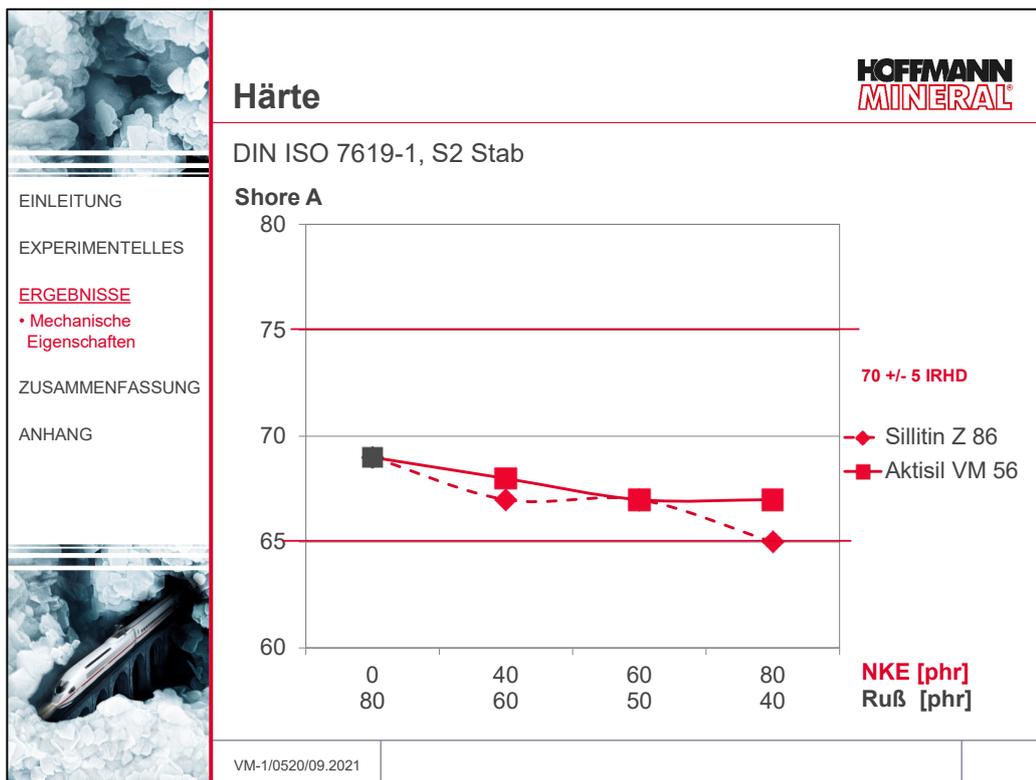


Abb. 4 Die Härte wird bei dem gewählten Austauschverhältnis Ruß 1 gegen 2 phr Kieselerde geringfügig niedriger. Im Falle des Sillitin Z 86 erreicht sie beim Austauschgrad von 50 % noch knapp die Vorgabe der Norm, wogegen mit Aktisil VM 56 die Härte stärker erhalten bleibt.

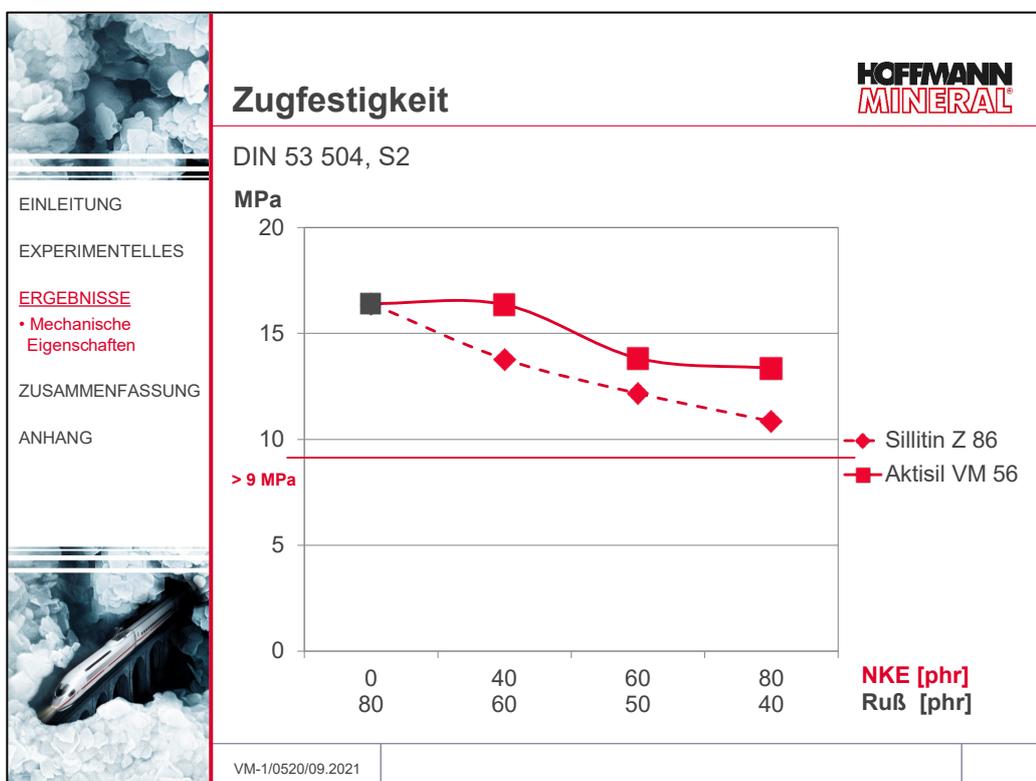


Abb. 5 Trotz tendenzieller Abnahme der Zugfestigkeit mit zunehmenden Kieselerdeanteil, liegt sie immer noch deutlich oberhalb des geforderten Limits von 9 MPa. Mit Aktisil VM 56 ist das Gesamtniveau insgesamt höher als mit Sillitin Z 86 und bei 25 % Rußersatz sogar auf derselben Höhe wie die reine Rußmischung.

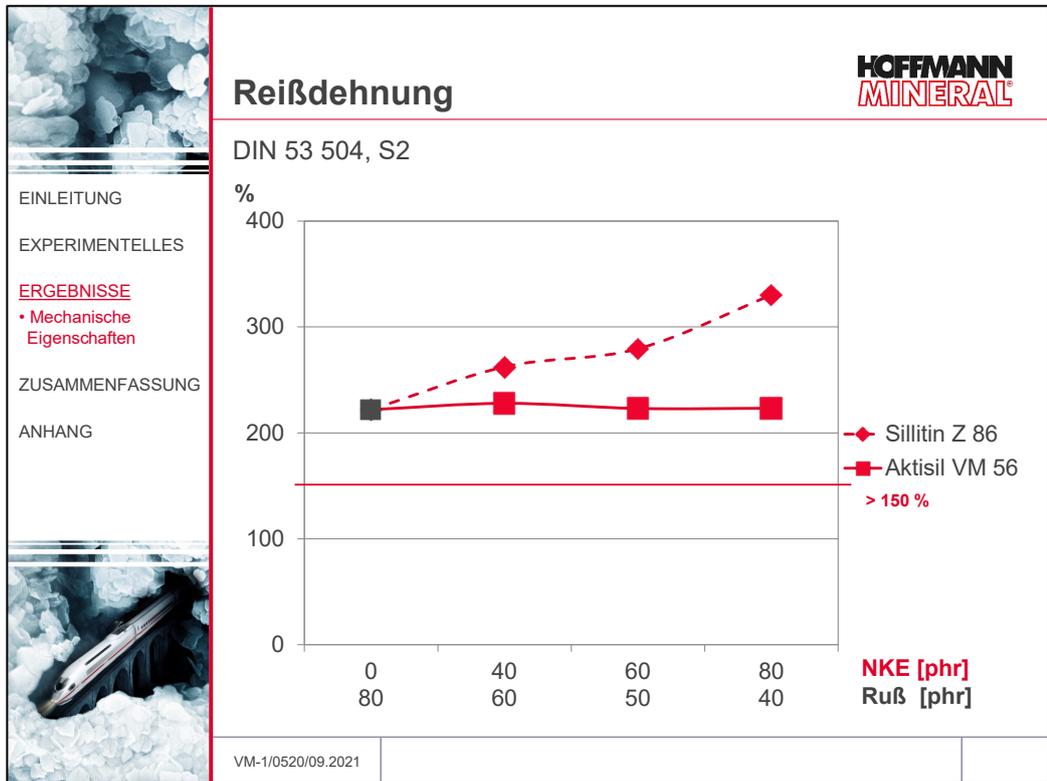


Abb. 6

Mit zunehmendem Sillitin Z 86-Anteil wird die Reißdehnung merklich erhöht, während sie bei jeder Aktisil VM 56-Dosierung unverändert bleibt. Somit liegt sie mit Sillitin Z 86 noch klarer über dem vorgegebenen Grenzwert von 150 %.

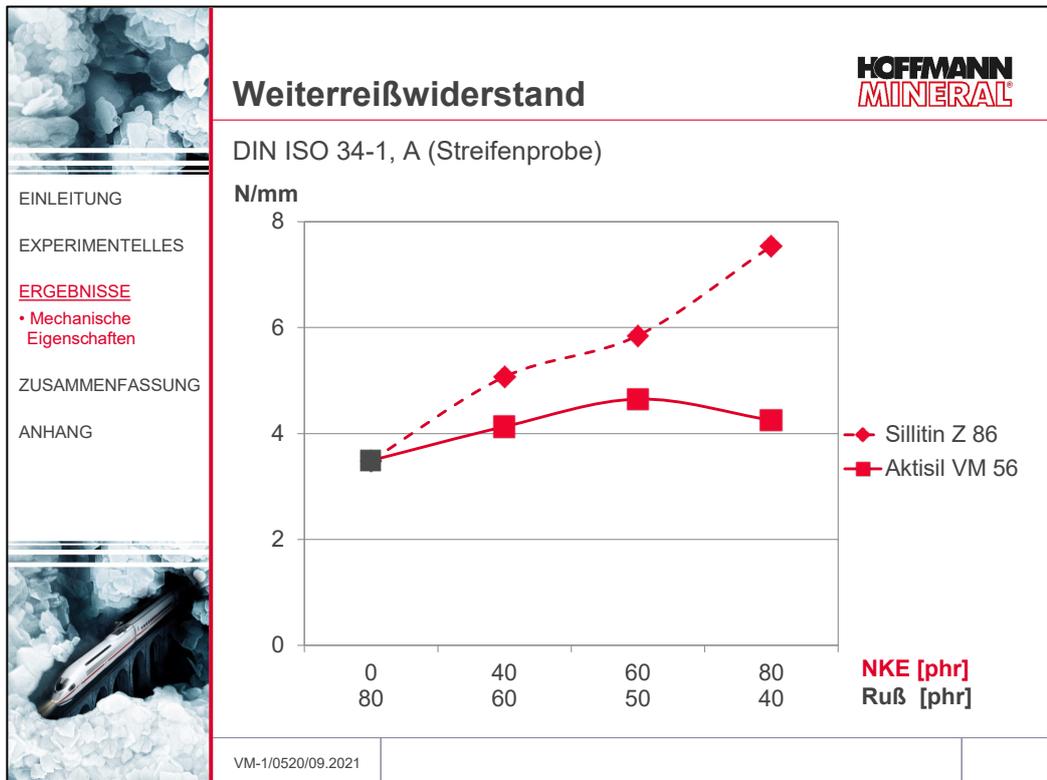


Abb. 7

Der Weiterreißwiderstand, als Streifenprobe bestimmt, steigt mit mehr Sillitin Z 86-Anteil deutlich an. Im Vergleich dazu erhöht er sich mit Aktisil VM 56 nur geringfügig.

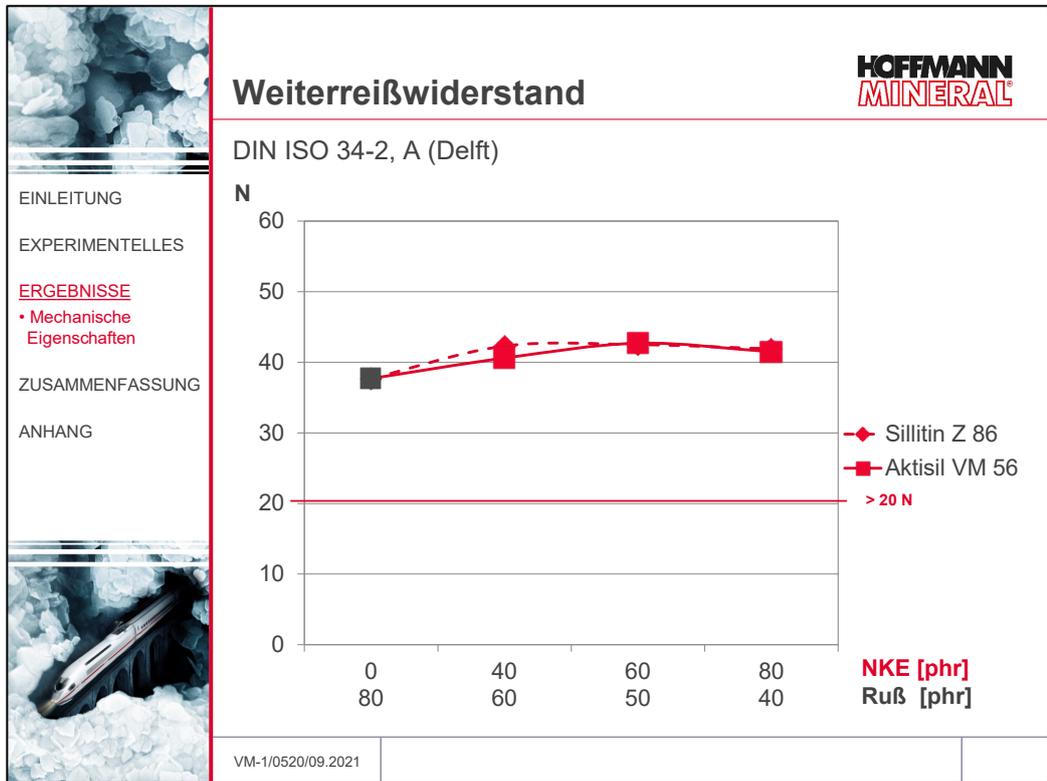


Abb. 8

Beim Weiterreißwiderstand Delft zeigt sich mit Kieselerde ein nur leicht ansteigender Trend des Wertenniveaus. Es sind alle Werte markant über den geforderten 20 N des Anforderungsprofils.

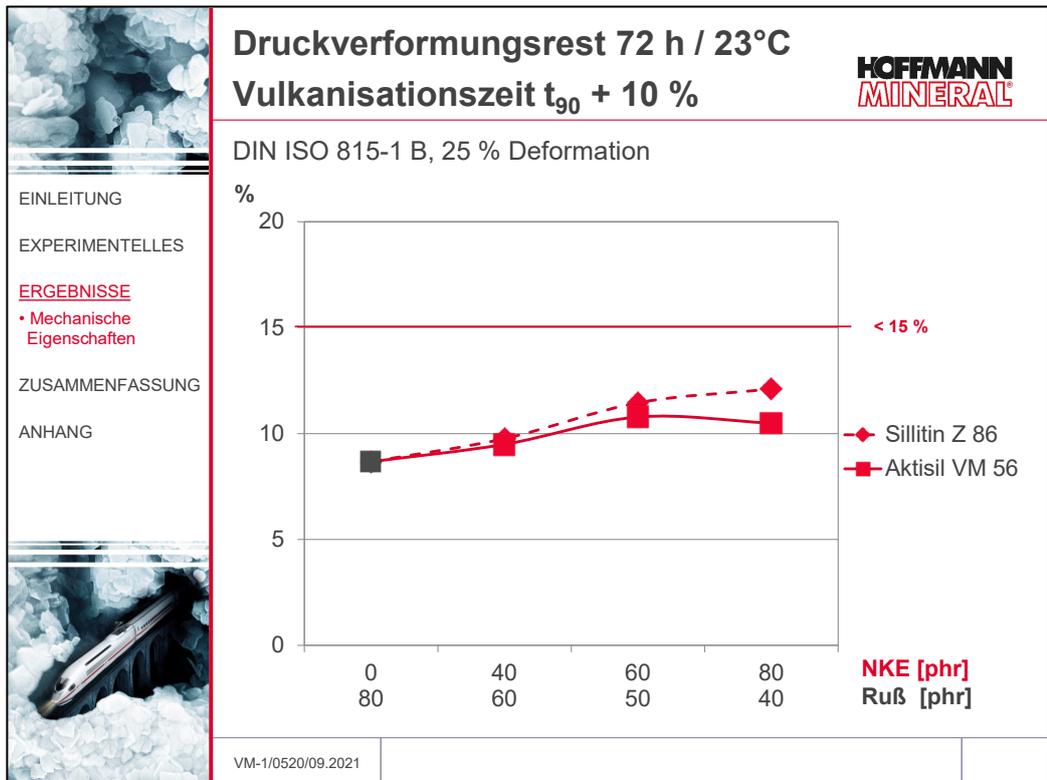


Abb. 9

Mit mehr Kieselerde-Anteil steigt der Druckverformungsrest bei 23 °C zwar tendenziell an, befindet sich aber noch sicher unterhalb des vorgegebenen Limits von maximal 15 %.

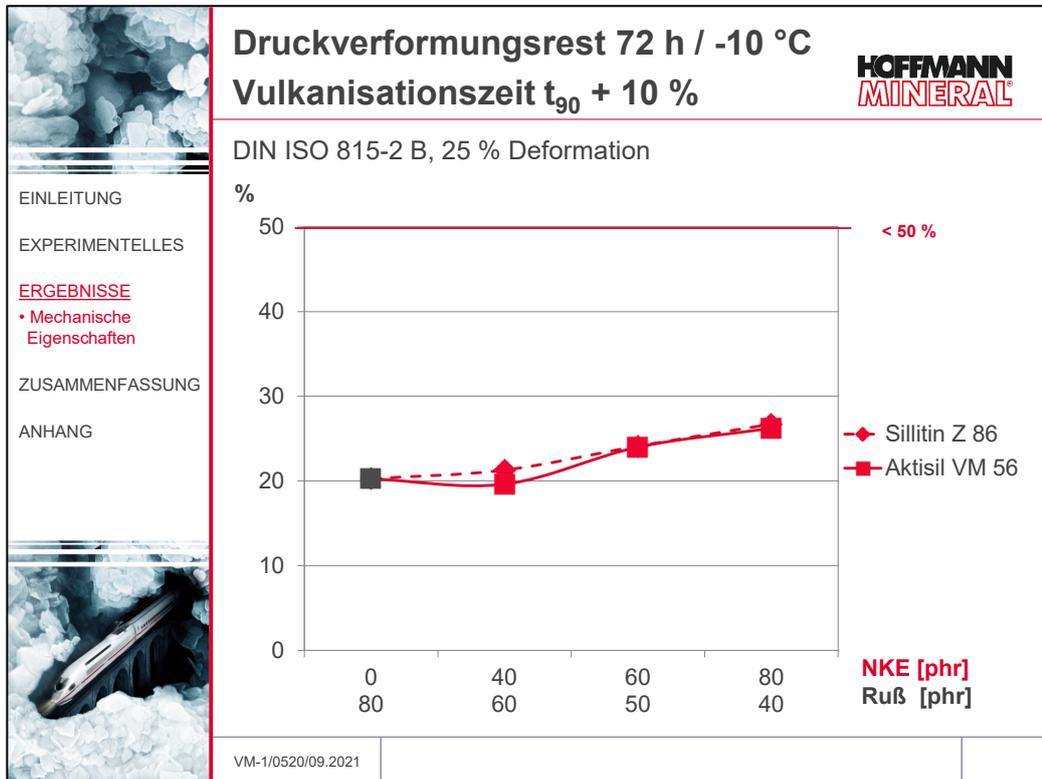


Abb. 10

Auch der Druckverformungsrest bei -10 °C wird geringfügig höher mit zunehmendem Anteil an mineralischem Füllstoff. Die Werte liegen aber immer noch deutlich unterhalb des vorgegebenen Grenzwertes von max. 50 %.

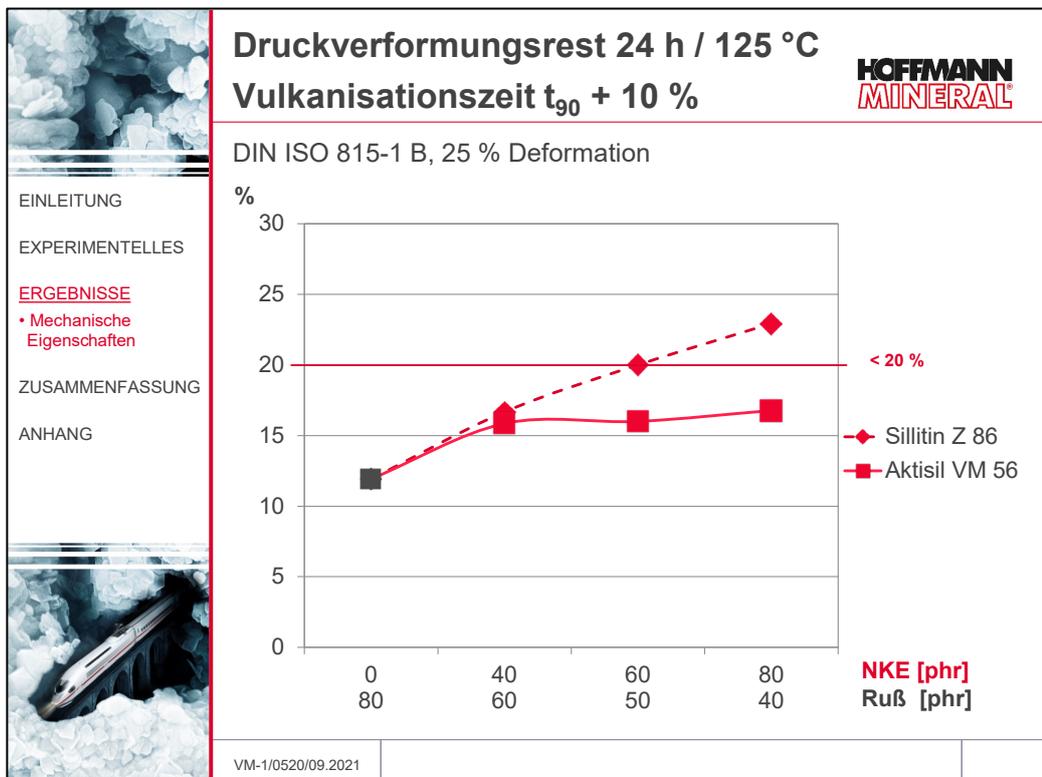


Abb. 11

Aktisil VM 56 erzielt sogar beim höchsten Ruß austauschgrad von 50 % sicher das Anforderungsprofil der Norm von max. 20 % beim Druckverformungsrest bei 125 °C. Mit Sillitin Z 86 wird dagegen das Limit nur bei 25 % Rußersatz erfüllt. Um bei höherem Ruß austausch den Grenzwert einzuhalten, erfordert es zusätzliche Maßnahmen wie zum Beispiel die Temperung oder eine längere Vulkanisationszeit der Probekörper, siehe Abb. 12 und 13.

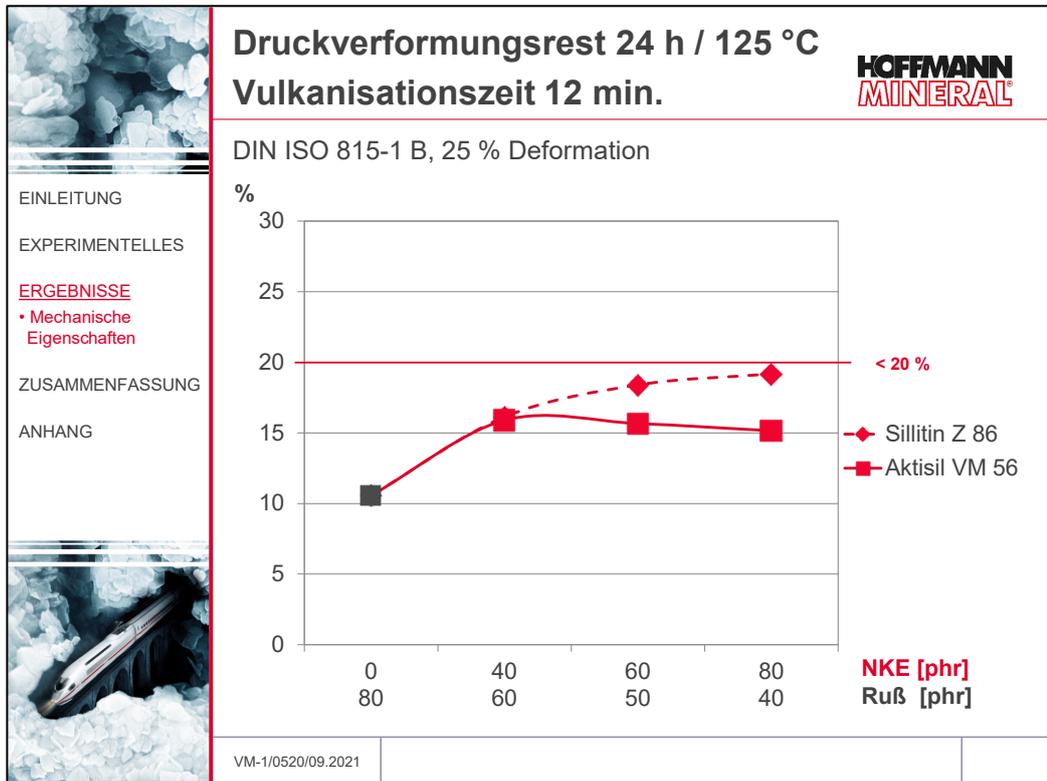


Abb. 12

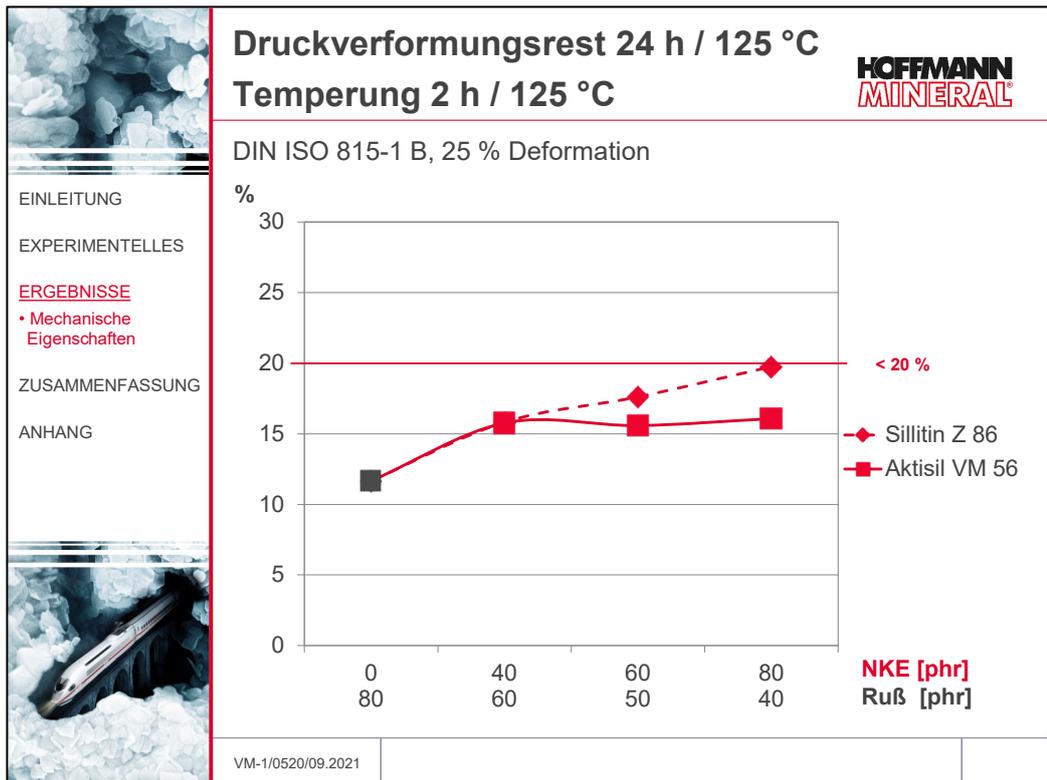


Abb. 13

Die Maßnahmen, wie im Text unter Abb. 11 erwähnt, haben den Druckverformungsrest beim Rußaustausch von 37 % und 50 % durch Sillitin Z 86 soweit positiv beeinflusst, dass er, wenn auch nur knapp, innerhalb der Spezifikation von 20 % ist. Beim Aktisil VM 56 kann kein signifikanter Einfluss festgestellt werden.

3.3 Lagerung in destilliertem Wasser

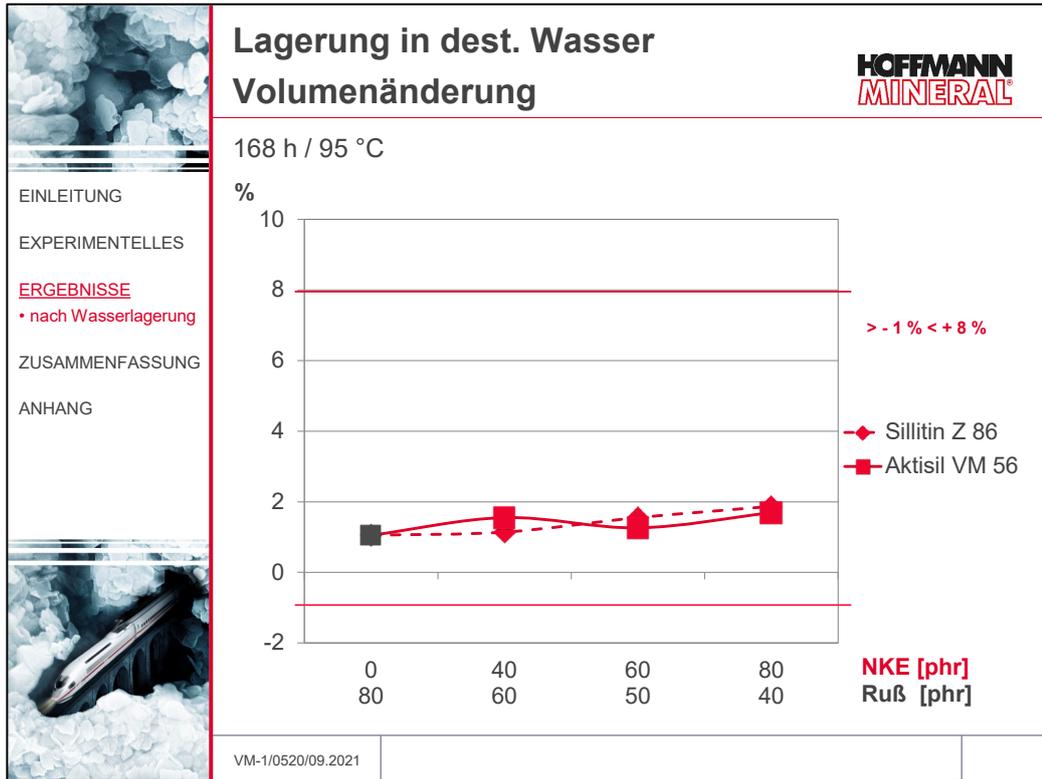


Abb. 14

Die marginalen Schwankungen der Volumenänderung nach Wasserlagerung unterliegen der Messwertstreuung. Sie befinden sich bei sämtlichen Austauschverhältnissen auf dem Niveau der reinen Rußmischung gesichert innerhalb des Anforderungsprofils der Norm von -1 bis + 8 %.

3.4 Heißluftalterung

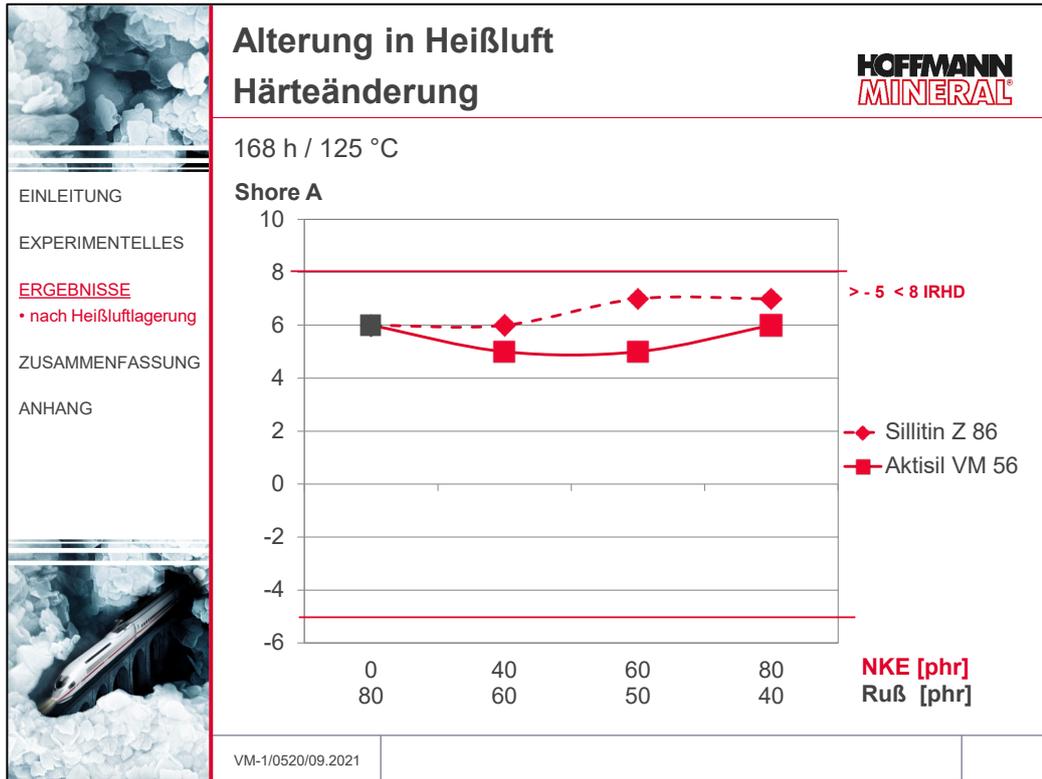


Abb. 15 Sowohl Sillitin Z 86, als auch Aktisil VM 56 haben nur einen marginalen Einfluss auf die Härteänderung. Das vorgegebene Limit der Norm von – 5 bis + 8 IRHD wird eingehalten.

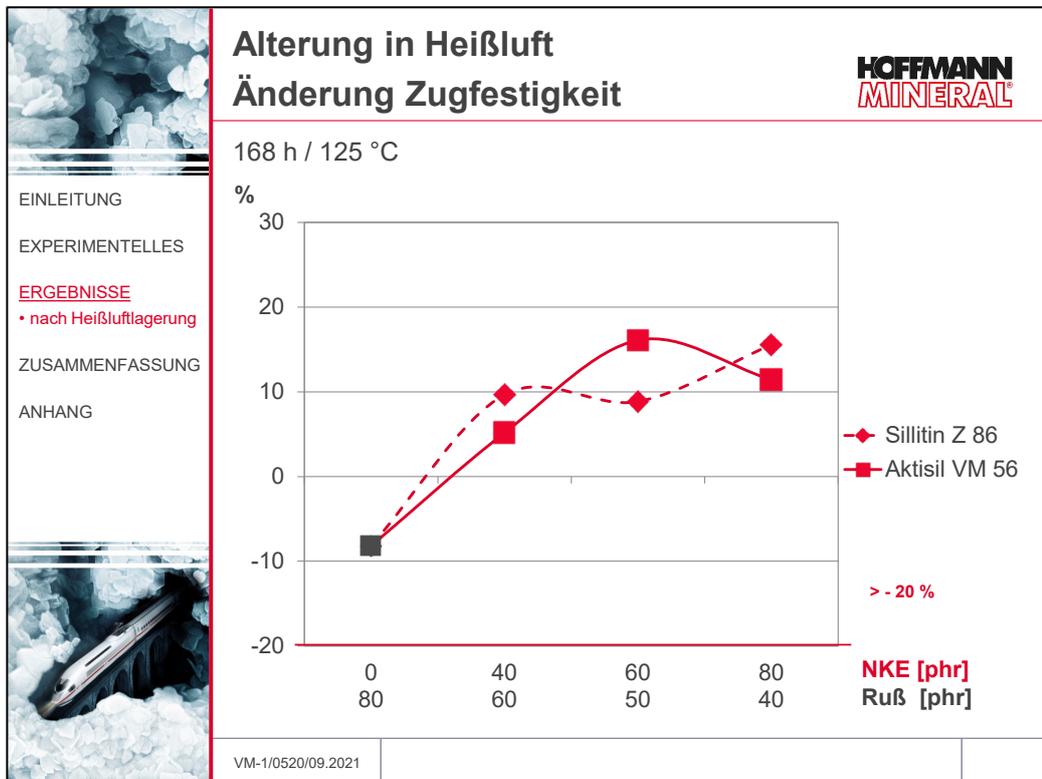


Abb. 16 Anstatt wie bei der reinen Rußmischung, bei der die Änderung der Zugfestigkeit im negativen Bereich liegt, bewegt sie sich mit allen Kieselerde-Dosierungen in den positiven Bereich weg von dem vorgegebenen Limit von – 20 %.

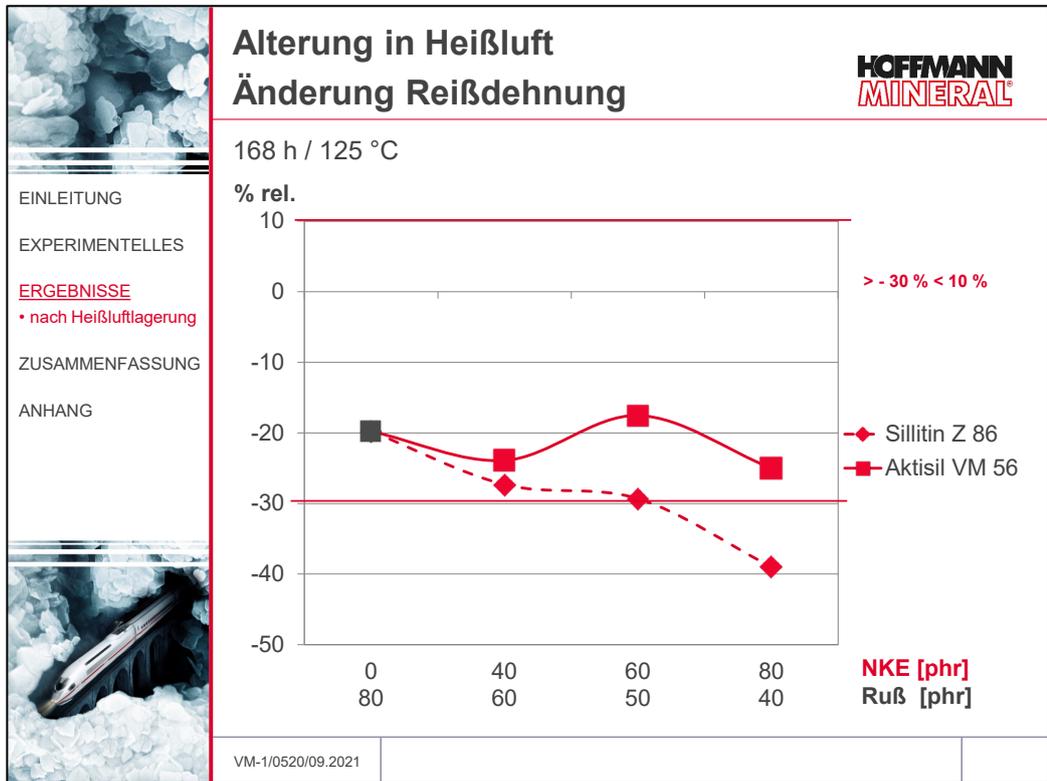


Abb. 17

Mit Aktisil VM 56 bewegt sich bei sämtlichen Austauschverhältnissen die Änderung der Reißdehnung nach Heißluftalterung in etwa auf dem Niveau der reinen Rußmischung, die innerhalb der Normvorgabe von + 10 bis – 30 % relativ liegt.

Sillitin Z 86 erfüllt beim Rußaustausch von 25 % die Reißdehnungsänderung nur knapp, 37 % nur grenzwertig und 50 % erfordert eine Rezepturoptimierung.

3.5 Kostenaspekte

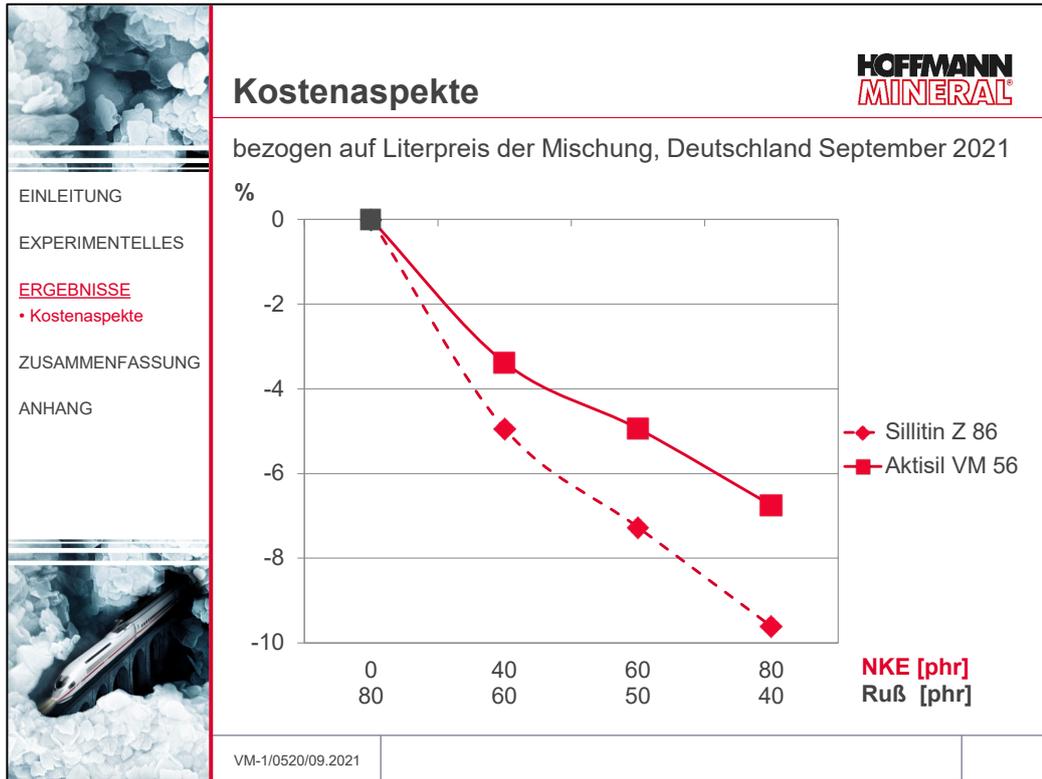


Abb. 18

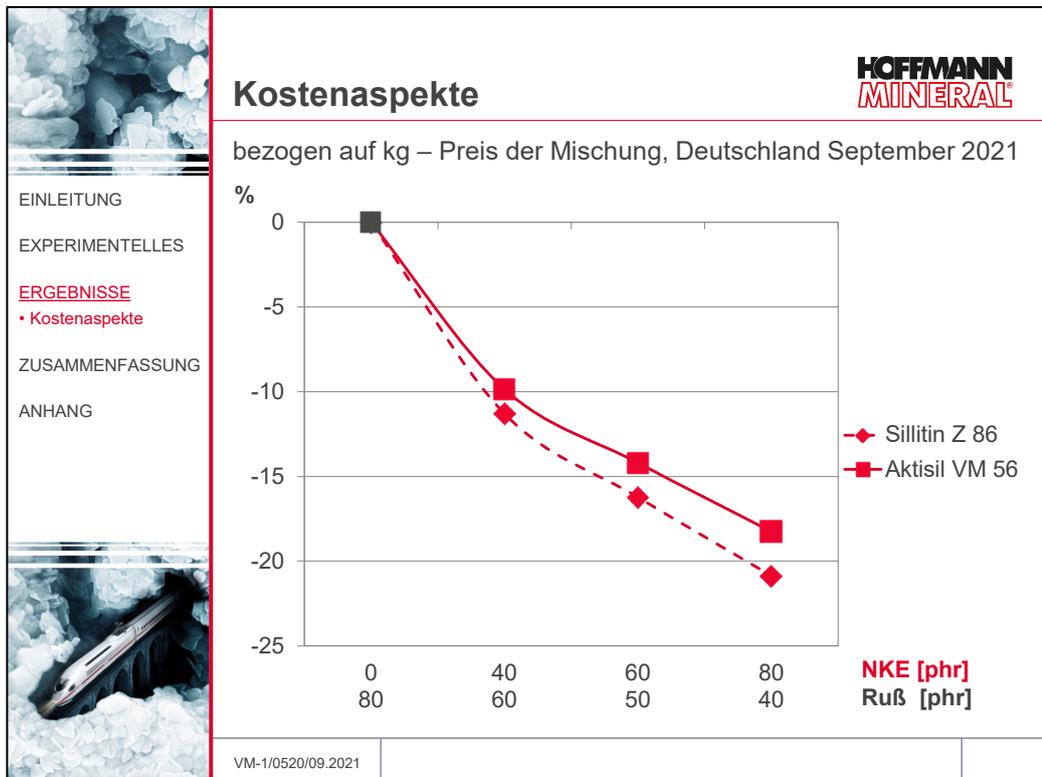


Abb. 19

Je höher der Anteil von hellem Füllstoff, desto niedriger wird der Mischungspreis.
 Mit Sillitin Z 86 nimmt die Kostenersparnis aufgrund des niedrigeren Füllstoffpreises noch deutlicher zu, als mit Aktisil VM 56.

4 Zusammenfassung

Aktisil VM 56

- Deutliche Kostensenkung
- Erfüllt das Anforderungsprofil der Norm auch bis 50 % Rußaustausch auf hohem Niveau
- Niedrigere Mooney-Viskosität und kürzere Vulkanisationszeit t_{90}

Sillitin Z 86

- Noch deutlicheres Kostensenkungspotential als mit Aktisil VM 56
- Positiver Effekt auf Weiterreißwiderstand DIN ISO 34-1 Streifenprobe
- Niedrigere Mooney-Viskosität und kürzere Vulkanisationszeit t_{90}
- 25 % Rußaustausch:
Ohne Anpassungen Anforderungsprofil erfüllt
- 37 % Rußaustausch:
 - Erfordert längere Vulkanisationszeit oder Temperung wegen Druckverformungsrestanforderung
 - Reißdehnungsänderung nach Heißluftalterung grenzwertig
- 50 % Rußaustausch:
Kostengünstigste Alternative, erfordert jedoch Rezepturoptimierung:
Beispielsweise durch Tausch des Alterungsschutzmittel BPH gegen polymeres TMQ verbessern sich sowohl Druckverformungsrest als auch Eigenschaften nach Heißluftalterung deutlich.
Polymeres TMQ ist aktuell (Stand September 2021) jedoch nur in Teil 2 der Positivliste des Umweltbundesamts genannt.

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.

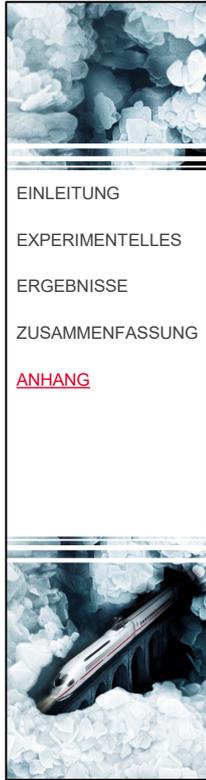
5 Numerische Ergebnisse tabellarisch

		HOFFMANN MINERAL							
				Purex HS 45		Sillitin Z 86 + Purex HS 45		Aktisil VM 56 + Purex HS 45	
				80 phr	40 phr 60 phr	60 phr 50 phr	80 phr 40 phr	40 phr 60 phr	60 phr 50 phr
EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG <u>ANHANG</u>	Ergebnistabelle								
	Rheologie								
	Mooney Viskosität, ML 1+4, 100 °C	ME	72	63	65	63	64	64	63
	Mooney Viskosität, ML 1+4, 120 °C	ME	53	47	50	47	47	48	48
	Temperatur Vulkameter	°C	180						
	Rotorloses Vulkameter M_{min}	Nm	0,10	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08
	Rotorloses Vulkameter M_{max}	Nm	0,80	0,76	0,73	0,70	0,79	0,70	0,71
	Rotorloses Vulkameter $M_{max}-M_{min}$	Nm	0,71	0,68	0,65	0,62	0,71	0,62	0,63
	Rotorloses Vulkameter V_{max}	Nm/min	0,22	0,24	0,24	0,24	0,24	0,23	0,25
	Rotorloses Vulkameter t_s	min.	0,47	0,48	0,47	0,46	0,48	0,47	0,45
	Rotorloses Vulkameter t_{90}	min.	7,0	6,6	6,3	6,1	6,6	6,4	6,2
	VM-1/0520/09.2021								

Tab. 5

		HOFFMANN MINERAL							
				Purex HS 45		Sillitin Z 86 + Purex HS 45		Aktisil VM 56 + Purex HS 45	
				80 phr	40 phr 60 phr	60 phr 50 phr	80 phr 40 phr	40 phr 60 phr	60 phr 50 phr
EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG <u>ANHANG</u>	Ergebnistabelle								
	Mechanische Eigenschaften nach Vulkanisation								
	Härte	Sh. A	69	67	67	65	68	67	67
	Zugfestigkeit	MPa	16	14	12	11	16	14	13
	Spannungswert 100 %	MPa	5,0	4,7	4,6	3,8	5,5	5,2	5,3
	Reißdehnung	%	222	262	279	330	228	223	223
	Weiterreißwiderstand Streifenprobe	N/mm	3,5	5,1	5,9	7,5	4,1	4,7	4,3
	Weiterreißwiderstand Delft	N	38	42	43	42	41	43	42
	Druckverformungsrest, 72 h / 23 °C, 25 % Def.	%	8,7	9,8	11	12	9,5	11	10
	Druckverformungsrest, 72 h / -10 °C, 25 % Def.	%	20	21	24	27	20	24	26
	Druckverformungsrest, 24 h / 125 °C, 25 % Def. Vulkanisation $t_{90} + 10$ %	%	12	17	20	23	16	16	17
	Druckverformungsrest, 24 h / 125 °C, 25 % Def. Vulkanisation 12 min.	%	11	16	18	19	16	16	15
	Druckverformungsrest, 24 h / 125 °C, 25 % Def. Temperung 2 h / 125 °C	%	12	16	18	20	16	16	16
VM-1/0520/09.2021									

Tab. 6



Ergebnistabelle



		Purex HS 45	Sillitin Z 86 + Purex HS 45			Aktisil VM 56 + Purex HS 45		
		80 phr	40 phr 60 phr	60 phr 50 phr	80 phr 40 phr	40 phr 60phr	60 phr 50 phr	80 phr 40 phr
Einleitung		Mechanische Eigenschaften nach Lagerung in dest. Wasser 168 h / 95 °C						
Härte	Sh. A	70	67	66	64	69	68	67
Zugfestigkeit	MPa	17	15	13	11	16	14	14
Reißdehnung	%	208	289	325	391	239	247	250
Δ Härte	Sh. A	+1	0	-1	-1	+1	+1	0
Δ Zugfestigkeit	%	+3,8	+6,5	+9,5	+4,6	-2,3	+2,4	+2,0
Δ Reißdehnung	%	-6,4	+10	+16	+18	+5,0	+11	+12
Volumenänderung	%	+1,1	+1,1	+1,6	+1,9	+1,6	+1,3	+1,7
Experimentelles		Mechanische Eigenschaften nach Lagerung in Heißluft 168 h / 125 °C						
Härte	Sh. A	75	73	74	72	73	72	73
Zugfestigkeit	MPa	17	15	14	13	15	16	15
Reißdehnung	%	169	194	212	215	170	188	176
Δ Härte	Sh. A	+6	+6	+7	+7	+5	+5	+6
Δ Zugfestigkeit	%	-8,2	+9,7	+8,9	+16	-5,2	-16	-11
Δ Reißdehnung	%	-20	-27	-29	-39	-24	-18	-25

ANHANG

VM-1/0520/09.2021

Tab. 7